

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-47801

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 23 B 27/14

B

C 04 B 35/626

C 04 B 35/ 58

103 R

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全7頁)

(21)出願番号

特願平6-203054

(22)出願日

平成6年(1994)8月5日

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 鈴木 正治

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化

学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 山本 和男

岐阜県安八郡神戸町大字横井字中新田1528

番地三菱マテリアル株式会社岐阜製作所内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 切削工具用立方晶窒化ほう素焼結体及び切削工具

(57)【要約】

【目的】 長寿命の切削加工が可能な切削工具用立方晶
窒化ほう素焼結体とすること。

【構成】 本発明は、主に、立方晶窒化ほう素焼結体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 直接転換法によって得られる多結晶型立方晶窒化ほう素焼結体からなり、その酸素含有量が0.10モル%以下であることを特徴とする切削工具用立方晶窒化ほう素焼結体。

【請求項2】 窒素に対するほう素のモル比が0.95以上0.99以下であることを特徴とする請求項1記載の切削工具用立方晶窒化ほう素焼結体。

【請求項3】 請求項1又は2記載の切削工具用立方晶窒化ほう素焼結体で構成されてなることを特徴とする切削工具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は切削加工用工具素材、特に鑄鉄、超硬合金、焼入鋼等の切削加工やドリル加工等の機械加工用工具素材として用いられる立方晶窒化ほう素焼結体及びこの立方晶窒化ほう素焼結体で構成されてなる切削工具に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 窒化ほう素の高圧相である立方晶窒化ほう素(cBN)はダイヤモンドに次ぐ硬さと熱伝導率を有し、鉄系金属と反応しないというダイヤモンドには無い特徴を持つことから、鉄系金属やコバルトなどの鉄系金属を多く含む超硬合金の機械加工用工具素材としての利用が進められている。

【0003】 近年の機械加工は、高能率化、無人化の方向にある。高能率化の具体的な方法としては重切削、高速切削であるが、このような過酷な切削条件下では工具、特に工具の刃先部分に大きな負荷がかかるため、高い強度を持つ工具用素材が必要となる。一方、無人化のためには長時間使用しても摩耗することなく、工具の交換を頻繁に必要としない耐摩耗性に優れた長寿命の工具用素材が必要となる。

【0004】 しかしながら、従来は、高強度でかつ耐摩耗性に優れるという二つの機能を同時に満足するようなcBN焼結体工具、特に、鑄鉄や超硬合金などのように脆いが硬度が大きいという難削材の加工に適するようなものは、ほとんど開発されていなかった。これは、以下に述べるような理由による。

【0005】 (1) 従来のcBNのみからなる焼結体は、焼結体自身の硬度は非常に大きいが、cBN粒子間の結合強度が小さいためか強度の大きいものが得られず、工具素材に使えるような満足な強度をもつものではなかった。

【0006】 (2) 従来の工具用cBN焼結体は、高強度にするため、cBN粒子にAl, Co等の金属、TiN, TiC, Al₂O₃等の炭化物、窒化物、酸化物等の結合剤を添加し焼結されてなる複合焼結体が用いられてきた。しかし、このような複合体は、焼結体中にcBNより硬度の小さい結合剤を含むため、焼結体自身の硬

度が小さくなりcBN本来の高硬度の特性を充分に活かせなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記の状況に鑄み、鑄鉄や超硬合金などのように脆いが硬度が大きいという難削材の加工に対しても、高強度、高韌性かつ耐摩耗性に優れるという性能を同時に満足するような切削工具素材を開発することを目的として種々検討した結果、多結晶型cBN焼結体の合成方法、酸素含有量及び窒素とほう素のモル比が、多結晶型cBN焼結体の特性に以下に示すように深く関係していることを見いだし、本発明を完成させたものである。

【0008】 すなわち、従来より一般的に用いられてきた結合剤を用いる焼結法ではなく、直接転換法を用いるとcBNのみからなる硬度の高い多結晶型cBN焼結体が得られること、しかもその中で合成条件を厳密に制御することにより酸素含有量が0.10モル%以下である焼結体が得られ、その焼結体は特に強度が大きくなり耐摩耗性に著しく優れることがわかった。さらに、合成条件を工夫することにより、焼結体を構成する窒素に対するほう素のモル比を様々に変化させられることがわかり、特にそのモル比が0.95以上0.99以下であるものは、著しく優れた耐摩耗性を示すことを見いだしたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、直接転換法によって得られる多結晶型立方晶窒化ほう素焼結体からなり、その酸素含有量が0.10モル%以下であることを特徴とする切削工具用立方晶窒化ほう素焼結体、この立方晶窒化ほう素焼結体において、窒素に対するほう素のモル比が0.95以上0.99以下であることを特徴とする切削工具用立方晶窒化ほう素焼結体、及び上記いずれかの切削工具用立方晶窒化ほう素焼結体で構成されてなることを特徴とする切削工具である。

【0010】 以下、さらに詳しく本発明について説明する。

【0011】 本発明における直接転換法とは、触媒を用いず固体間の直接相転移によって多結晶型cBN焼結体を得る方法である。cBNの直接転換焼結体の合成法は、広く一般に知られており、例えば特公昭63-394号公報(米国特許第4,188,194号明細書)、特公昭63-44417号公報(米国特許第4,289,503号明細書)、特開平6-72768号公報等に述べられているように、低圧相窒化ほう素の一つである熱分解窒化ほう素をcBNの安定領域である高温/高圧下で処理することによって得ることができる。ここでいう低圧相BNとは、ほう素、窒素原子が交互に結合されることによって形成される六角網面が積層した構造を持つものであり、具体的には六方晶系の窒化ほう素(hBN)、乱層構造の窒化ほう素(tBN)、菱面体晶の

窒化ほう素 (r BN) の単体または混合物からなる物質である。

【0012】本発明においては、上述した酸素含有量と窒素に対するほう素のモル比が制御された多結晶型 c BN焼結体を得るために、原料、高温／高圧を発生する反応室を後述するように厳密に制御する必要がある。

【0013】本発明において、直接転換法を用いる理由は次の通りである。

【0014】(1)触媒や結合剤を用いた合成法では多結晶型 c BN焼結体の粒内や粒界に触媒や結合剤などが不純物として残存してしまうために硬度の高い多結晶型 c BN焼結体が得られない。

【0015】(2)触媒や結合剤を用いた合成法では触媒や結合剤から酸素が拡散し多結晶型 c BN焼結体自体の酸素含有量を制御することができない。

【0016】(3)触媒や結合剤の一部が c BN と反応するために多結晶型 c BN焼結体を構成する窒素に対するほう素のモル比を制御することができないからである。これに対して、直接転換法では触媒や結合剤を用いないため、合成条件を工夫することにより、多結晶型 c BN焼結体中の酸素含有量と窒素に対するほう素のモル比を制御することができる。

【0017】本発明における多結晶型 c BN焼結体の酸素含有量は、例えば多結晶型 c BN焼結体を不活性ガス中で溶融分解し、発生する酸素をカーボンと反応させて二酸化炭素となし、その二酸化炭素をガスクロマトグラフにより定量するインパルス融解熱伝導法を用いて分析することができる。また、多結晶型 c BN焼結体中の酸素の存在形態は、例えば微小部分析装置付き透過型電子顕微鏡による化学分析と構造解析を併用することによって行なうことができる。

【0018】本発明において、多結晶型 c BN焼結体の酸素含有量を 0.10 モル% 以下と限定した理由は次のとおりである。すなわち、酸素は c BN 中にほとんど固溶しないことが知られているが、直接転換法によって製造された市販の多結晶型 c BN焼結体には 0.10 モル% をこえる酸素が含まれている。これは、酸素が多結晶体を構成する c BN 粒子間等に存在することを示唆する。酸素含有量が 0.10 モル% をこえる焼結体の組織を透過型電子顕微鏡により観察すると c BN 粒子間にほう素を含む酸化物相の存在が確認される。そして、この焼結体を用いた切削工具の切削中の刃先の微細組織変化を、金属顕微鏡と走査型電子顕微鏡により詳細に観察すると、刃先の焼結体の摩耗が主に c BN 粒界での破壊による c BN 粒子の脱落により起きていることがわかった。これに対し、酸素含有量が 0.10 モル% 以下である多結晶型 c BN焼結体は、粒子間に c BN 以外の相は観察されず、また、切削中の摩耗は主に c BN 粒内の破壊により起こっており、焼結体表面からの c BN 粒子の大きな脱落が目られず摩耗量も格段に小さかった。

【0019】また、本発明における多結晶型 c BN焼結体の B/N モル比は次のようにして測定することができる。多結晶型 c BN焼結体の窒素分は多結晶型 c BN焼結体をインパルス炉中、不活性ガス雰囲気下で溶融分解し、発生する窒素ガスをガス分析することによって定量することができ、また、ほう素分は、多結晶型 c BN焼結体をアルカリと混合し、加熱融解したものを塩酸中に溶かし、メタノール蒸留法で抽出した試料をアルカリ中和滴定することによって定量することができる。

【0020】本発明においては、多結晶型 c BN焼結体の B/N モル比は 0.95 以上 0.99 以下であることが好ましく、その理由はこのようなモル比を有する多結晶型 c BN焼結体を切削工具として用いた場合に著しく優れた耐摩耗性を示すからである。このようなモル比を有する多結晶型 c BN焼結体は、原料の B/N モル比を厳密に制御することによって製造することができる。

【0021】本発明で使用される多結晶型 c BN焼結体は、例えば以下のようにして製造することができる。すなわち、基本的には、例えば特公昭 63-394 号公報 (米国特許第 4,188,194 号明細書)、特公昭 63-44417 号公報 (米国特許第 4,289,503 号明細書)、特開平 6-72768 号公報等に述べられているように、熱分解窒化ほう素を c BN の安定領域である高温／高圧下で処理することによって得ることができる。ただし、本発明においては、原料、高温／高圧下を発生する反応室を以下に述べるように精密に制御して酸素含有量を制御した焼結体を得る必要があり、さらには B/N モル比を制御した焼結体を得ることが好ましい。

【0022】まず、原料としては熱分解窒化ほう素などの高純度の低圧相窒化ほう素が望ましく、低圧相窒化ほう素の純度としては、99.99% 以上であることが好ましい。また、その形状は粉末状であるよりも例えば市販の熱分解窒化ほう素のように板状のものであることが望ましい。粉末状のものでは表面積が大きいため酸素が表面に吸着されやすい。

【0023】さらに、B/N モル比が 0.95 以上 0.99 以下の多結晶型 c BN焼結体を得るには、合成時に c BN が分解し揮発成分である窒素が散逸することによりほう素分が過剰になるため、原料となる低圧相窒化ほう素の B/N モル比を 0.90 ~ 0.97 程度に調整しておくのが望ましい。B/N モル比が 0.90 ~ 0.97 の低圧相窒化ほう素は、例えば、熱分解窒化ほう素を合成する際の原料ガスの組成を、窒素成分の過剰な条件にすることによって合成することができる。

【0024】原料は、乾燥した不活性ガス雰囲気中で高純度のカーボン容器中に封入する。カーボン容器中に封入する理由は、多結晶型 c BN焼結体合成時の高温状態下において原料周囲のガス雰囲気を還元性に保つためである。封入された原料はカーボン容器と空素雰囲気中温度 700

0~900°C程度にて30分間程度の熱処理を行なう。これにより原料表面に吸着する酸素を容器のカーボンとの反応により除去することができる。ここで、熱処理を減圧下で行なったり、温度を1400°C以上に高くすると、特公昭63-44417号公報（米国特許第4, 289, 503号明細書）に開示されているように、原料の表面から窒素成分が揮発し遊離ほう素が生成し、B/Nモル比が1.00を越えてしまい、B/Nモル比を0.90~0.97に制御しにくくなる。原料が封入されたカーボン容器は、次いで、フラットベルト型超高温高圧装置中で高温高圧処理が行なわれて多結晶型cBN焼結体が合成される。

【0025】高温高圧処理過程では汚染が起こらないように、反応室の材質もcBNと反応せず純度の高いものを用いる必要がある。具体的には半導体グレードの99.9%以上の高純度カーボンを加熱用ヒーターとして用い、高純度で酸素をほとんど含まないNaC1粉末の円筒成形体からなるブッシングをヒーター外部に配する構造を用いると良い。一般に反応セル構造中のブッシングには、例えば特公昭63-394号公報（米国特許第4, 188, 194号明細書）に示されるような滑石やパイロフィライト等の溶岩が使用されるが、これらは主成分として酸素を多く含むので、合成中にカーボン容器を通して酸素が拡散し合成中の試料を汚染するので、本発明のブッシング材質として不適当である。

【0026】これに対し、高純度のNaC1粉末をブッシング材質として用いれば、合成中に酸素の汚染等がないため、試料中の酸素不純物量を厳密に制御することができる。具体的には純度99.9%以上のNaC1粉末を窒素雰囲気のグローブボックス内で酸素や水分と触れないように成形した円筒成形体を用いると良い。高温高圧下で保持する温度、圧力はcBNが熱力学的に安定な条件であり、圧力6GPa以上、温度1500°C以上が望ましい。

【0027】

【作用】本発明のような多結晶型cBN焼結体を切削工具素材とすることによって、鉄、超硬合金、焼入鋼等の切削加工に適したものとなる理由は以下のことが考えられる。

【0028】硬度のそれほど大きくない金属を加工する際には、工具と被削材の間の硬度差が大きいため、工具の刃先は被削材に容易に食い込み、工具自身にそれほど大きな力はかかるない。これに対し、鉄や超硬合金は脆いが硬度が大きいので、加工する際に工具の先端には大きなせん断力が衝撃的にかかる。

【0029】本発明のように直接転換法によって得られる酸素含有量が0.10モル%以下の多結晶型cBN焼結体には、その多結晶粒子間にcBN以外の相は観察されないので、多結晶cBN粒子間の強度が大きくなり、切削中に工具の先端に大きなせん断力が衝撃的にかかる。

てもその摩耗は主にcBN粒内の破壊により起こるため、焼結体表面からのcBN粒子の大きな脱落が起こらずに摩耗量も格段に小さくなると考えられる。

【0030】一方、B/Nモル比を0.95以上0.99以下の多結晶型cBN焼結体が著しく優れた耐摩耗性を示す理由は定かではないが、例えば次のように考えることができる。切削中に工具の先端温度は摩擦により1000°C以上の温度にも上昇する。cBNは化学的に極めて安定な物質であるが、高温では分解し揮発成分である窒素が散逸してほう素分が過剰になる。すなわち、B/Nモル比が化学量論比の1.00より大きくなることが予想される。B/Nモル比が化学量論比の1.00からずれたものは、結晶構造中に欠陥を持つために、その欠陥を通じて不純物元素の拡散が起こりやすくなり化学的に不安定となって被削材の鉄等と反応しやすくなる。これに対し、あらかじめB/Nモル比が化学量論比よりも若干小さい焼結体を切削工具素材として用いると、実際の切削中には揮発成分である窒素が散逸してもB/Nモル比が化学量論比の1.00に近い状態にすることができ、上記問題を解決することができる。ただし、B/Nモル比が0.95未満と化学量論比よりも大きくなれた焼結体では元々の焼結体中のほう素欠陥が多すぎるために、cBN本来の硬度等の特性が低下してしまっており耐摩耗性に劣る。

【0031】

【実施例】次に実施例、比較例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

【0032】実施例1~6

純度99.9%以上の円板状の熱分解窒化ほう素を純度99.99%以上の高純度カーボン中に封入した後、窒素雰囲気中で表1に示す温度で30分間の熱処理を行なった。このように熱処理した原料をカーボンに封入したまま、上記高純度カーボンを加熱用ヒーターとする構造の反応セル中に配置し、フラットベルト型超高温高圧発生装置に充填して、温度2100°C、圧力7.3GPaの条件で60分間処理する直接転換法によって、多結晶型cBN焼結体を合成した。合成に使用した反応セルは、高純度（純度99.9%以上）NaC1粉末を窒素雰囲気のグローブボックス内で成形した円筒成形体からなるブッシュをヒーター外部に配する構造とした。

【0033】合成された多結晶型cBN焼結体の一部を用い、インパルス融解熱伝導法による酸素含有量と多結晶型cBN焼結体のB/Nモル比を窒素分及びほう素分を次のように測定して求めた。窒素分は、多結晶型cBN焼結体をインパルス炉中、不活性ガス雰囲気下で溶融分解し、発生する窒素ガスをガス分析することによって定量し、また、ほう素分は、多結晶型cBN焼結体をアルカリと混合し、加熱融解したものを塩酸中に溶かし、メタノール蒸留法で抽出した試料をアルカリ中和滴定することによって定量した。

【0034】次に、上記で得られた多結晶型cBN焼結体から、工具用チップランクをダイヤモンド砥石を用いた研削加工により切りだした。このチップランクをバイトの台座状に機械的にクランプして、切削試験用の工具とし、以下の条件で、鋳鉄および超硬合金を被削材として切削試験を実施した。切削試験後に工具先端の欠け状態および逃げ面摩耗幅を測定した。それらの結果を表2に示す。

【0035】〔鋳鉄の場合〕

被削材 : 鋳鉄 (FC25)
 チップ形状: TNGN332
 切削油 : ユシロ化学工業社製「ユシローケンHDE30」
 使用機械 : 日立精機社製「日立NK25S-1100」
 切削速度 : $V = 900 \text{ m/min}$
 送り : $f = 0.1 \text{ mm/rev}$
 切込み : $d = 0.1 \text{ mm}$
 切削時間 : 60 min

【0036】〔超硬合金の場合〕

被削材 : 超硬合金 [WC-16%Co合金 (GTi30S, HRA84.5)]
 チップ形状: TNGN332
 切削油 : ユシロ化学工業社製「ユンシローケンHDE80」(30倍希釈)
 使用機械 : 日立精機社製「日立NK25S-1100」
 切削速度 : $V = 30 \text{ m/min}$
 送り : $f = 0.2 \text{ mm/rev}$
 切込み : $d = 0.5 \text{ mm}$
 切削時間 : 20 min

【0037】比較例1、比較例5

超高压高温処理時の反応セルのブッシュ材質をパイロフ

多結晶型cBN焼結体を合成し、評価試験を行なった。それらの結果を表2に示す。

【0038】比較例2、比較例6

純度99.9%以上の粉末状の熱分解窒化ほう素を原料とした以外は、実施例2及び実施例5に準じて多結晶型cBN焼結体を合成し、評価試験を行なった。それらの結果を表2に示す。

【0039】比較例3、比較例7

特公昭63-394号公報(米国特許第4,188,194号明細書)に示される反応セル及び特公昭63-4417号公報(米国特許第4,289,503号明細書)に示される方法を用い実施例2及び実施例5に準じて多結晶型cBN焼結体を合成し、評価試験を行なった。それらの結果を表2に示す。

【0040】比較例4、比較例8

特開平6-72768号公報に開示された多結晶型cBN焼結体を実施例2及び実施例5に準じて合成し、評価試験を行なった。それらの結果を表2に示す。

【0041】比較例9

20 市販のセラミックス結合剤を含んだ多結晶型cBN焼結体を用い、実施例1と同一の方法で工具先端の欠け状態および逃げ面摩耗幅を測定した。その結果を表2に示す。

【0042】比較例10

市販の金属結合剤を含んだ多結晶型cBN焼結体を用い実施例1と同一の方法で工具先端の欠け状態および逃げ面摩耗幅を測定した。その結果を表2に示す。

【0043】実施例7~14

純度99.9%以上で表1に示すB/Nモル比を有する30 円板状の熱分解窒化ほう素を用い、実施例2及び実施例5に準じて多結晶型cBN焼結体を合成し、切削工具の評価試験を行なった。それらの結果を表2に示す。

【0044】

	原料のB/N比	原料の熱処理条件
実施例1	1.00	窒素中・ 700℃
実施例2	1.00	窒素中・ 800℃
実施例3	1.00	窒素中・ 900℃
比較例1	1.00	窒素中・ 800℃
比較例2	1.00	窒素中・ 800℃
比較例3	1.00	減圧中・ 1700℃
比較例4	1.00	なし
実施例4	1.00	窒素中・ 700℃
実施例5	1.00	窒素中・ 800℃
実施例6	1.00	窒素中・ 900℃
比較例5	1.00	窒素中・ 800℃
比較例6	1.00	窒素中・ 800℃
比較例7	1.00	減圧中・ 1700℃
比較例8	1.00	なし
比較例9	市販 cBN 多結晶焼結体	
比較例10	市販 cBN 多結晶焼結体	
実施例7	0.91	窒素中・ 800℃
実施例8	0.95	窒素中・ 800℃
実施例9	0.97	窒素中・ 800℃
実施例10	0.88	窒素中・ 800℃
実施例11	0.91	窒素中・ 800℃
実施例12	0.95	窒素中・ 800℃
実施例13	0.97	窒素中・ 800℃
実施例14	0.88	窒素中・ 800℃

【0045】

【表2】

	cBN多結晶焼結体		被切削材	逃げ面摩耗率 (mm)	刃先の欠けの 有無
	歐素含有量 (モル%)	B/N比			
実施例1	0.10	1.02	鋼鉄	0.210	なし
実施例2	0.07	1.02	鋼鉄	0.200	なし
実施例3	0.08	1.02	鋼鉄	0.204	なし
比較例1	0.17	1.02	鋼鉄	0.438	なし
比較例2	0.14	1.02	鋼鉄	0.402	なし
比較例3	0.19	1.04	鋼鉄	0.672	なし
比較例4	0.15	1.02	鋼鉄	0.361	なし
実施例4	0.10	1.02	超硬合金	0.357	なし
実施例5	0.07	1.02	超硬合金	0.348	なし
実施例6	0.08	1.02	超硬合金	0.349	なし
比較例5	0.17	1.02	超硬合金	0.612	なし
比較例6	0.14	1.02	超硬合金	0.587	なし
比較例7	0.19	1.04	超硬合金	0.784	一部チップ あり
比較例8	0.15	1.02	超硬合金	0.493	なし
比較例9	市販品		鋼鉄	0.680	なし
比較例10	市販品		超硬合金	0.754	一部チップ あり
実施例7	0.07	0.95	鋼鉄	0.148	なし
実施例8	0.07	0.97	鋼鉄	0.197	なし
実施例9	0.07	0.99	鋼鉄	0.141	なし
実施例10	0.07	0.92	鋼鉄	0.215	なし
実施例11	0.07	0.95	超硬合金	0.289	なし
実施例12	0.07	0.97	超硬合金	0.291	なし
実施例13	0.07	0.99	超硬合金	0.297	なし